Method for improving the initial activity of activated hydrazine

Patent number:

DE3309194

Publication date:

1983-10-27

Inventor:

FUCHS WILFRIED DR (DD); RICHTER HORST DR

(DD); KOBER ROLAND DR (DD); KAUFMANN VENDELIN (DD); MUELLER CHRISTINA (DD)

Applicant:

LEUNA WERKE VEB (DD)

Classification:

- international:

B01D19/00; B01D19/04; C02F1/20; C23F11/08;

B01D19/00; B01D19/02; C02F1/20; C23F11/08; (IPC1-7): C23F11/08; C02F11/14; C23F11/12; C23F11/14;

C23F11/18

- european:

B01D19/00B; B01D19/04D4; C02F1/20; C23F11/08

Application number: DE19833309194 19830315 Priority number(s): DD19820239217 19820422

Also published as:

US4519997 (A1) SU1359255 (A1) JP58186492 (A) FR2525489 (A1) DD210407 (B)

Report a data error here

Abstract not available for DE3309194

Abstract of corresponding document: US4519997

The method for improving the initial activity of activated hydrazine, is used as corrosion protection for reservoir drinking water and for the wet preservation of installation parts, which are no longer being used. It is the goal of the invention to improve the initial activity of hydrazine solutions, which are activated with complexes of trivalent cobalt, with respect to oxygen dissolved in water, and to lower the activator concentration; the object of the invention being to use a suitable coactivator. The object is accomplished in that the activator-rich hydrazine solution additionally contains 2-amino-4-nitrophenol or 2-acetamino-4-nitrophenol or mixtures thereof as coactivator.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

® BUNDESREPUBLIK @ Offenlegungsschrift

DEUTSCHLAND

_① DE 3309194 A1



PATENTAMT

(21) Aktenzeichen: P 33 09 194.3 2 Anmeldetag: 15. 3.83

(43) Offenlegungstag: 27. 10. 83 (51) Int. Cl. 3: C23 F 11/08

> C 23 F 11/12 C 23 F 11/14 C 23 F 11/18 C 02 F 11/14

(3) Unionspriorität: (2) (3) (3) 22.04.82 DD WP C23F-239217

(71) Anmelder:

VEB Leuna-Werke »Walter Ulbricht«, DDR 4220 Leuna, DD

(74) Vertreter: derzeit kein Vertreter bestellt (72) Erfinder:

Fuchs, Wilfried, Dr., DDR 4090 Halle-Neustadt, DD; Richter, Horst, Dr., DDR 4203 Bad Dürrenberg, DD; Kober, Roland, Dr.; Kaufmann, Vendelin; Müller, Christina, DDR 4220 Leuna, DD

(54) Verfahren zur Verbesserung der Anfangsaktivität von aktiviertem Hydrazin

Das Verfahren zur Verbesserung der Anfangsaktivität von aktivlertem Hydrazin wird beim Korrosionsschutz für Kesselspelsewasser und bei der Naßkonservierung von außer Betrieb befindlichen Anlageteilen angewendet. Ziel ist es, die Anfangsaktivität von Hydrazinlösungen, die mit Komplexen des dreiwertigen Kobalts aktiviert sind, gegenüber in Wasser gelöstem Sauerstoff bei gleichzeitiger Verringerung der Aktivatorkonzentration zu verbessern, wobei die Aufgabe bestand, einen geeigneten Koaktivator einzusetzen. Gelöst wird die Aufgabe dadurch, daß die aktivatorhaltige Hydrazinlösung zusätzlich als Koaktivator 2-Amino-4-nitrophenol oder 2-Acetamino-4-nitrophenol oder deren Gemische enthält.

(33 09 194)

Patentanspruch

- 1. Verfahren zur Verbesserung der Anfangsaktivitaet von aktiviertem Hydrazin, das durch Zusatz von Komplexen des dreiwertigen Kobalts mit anorganischen Liganden als Komplexbildner aktiviert ist, gegenueber in Wasser geloestem Sauerstoff, gekennzeichnet dadurch, dass die aktivierte Hydrazinloesung 2-Amino-4-nitrophenol und/oder 2-Acetamino-4-nitrophenol als Koaktivator enthaelt.
- 2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, dass die Hydrazinloesung 0,05 bis 0,5 g/l Kobaltkomplex als Aktivator und ein Gemisch von 0,05 bis 0,25 g/l 2-Amino-4-nitrophenol und 2-Acetamino-4-nitrophenol als Koaktivator enthaelt.

VEB Leuna-Werke

Leuna,

LP 8201

Verfahren zur Verbesserung der Anfangsaktivitaet von aktiviertem Hydrazin

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verbesserung der Anfangsaktivitaet von Hydrazin gegenueber in Wasser geloestem Sauerstoff, wobei das Hydrazin durch Zusatz von Komplexen des dreiwertigen Kobalts mit anorganischen Liganden als Komplexbildner aktiviert ist.

Aktiviertes Hydrazin wird als Mittel zur Entfernung von Sauerstoff aus Wasser, insbesondere aus Kesselspeisewasser und aus Wasser, das zur Konservierung von ausser Betrieb genommenen Anlagen benutzt wird, eingesetzt, um Behaelter, Rohrleitungen, Waermetauscher und andere Anlagenteile vor Korrosion zu schuetzen.

Zur Entfernung von in Wasser geloestem Sauerstoff werden verschiedene Verfahren angewendet. Bevorzugt setzt man Hydrazin ein, das bei Zusatz von geeigneten Aktivatoren bereits bei

niedrigen Temperaturen mit in Wasser geloestem Sauerstoff zu unschaedlichem Stickstoff reagiert. Als besonders geeignete Aktivatoren wurden kationische und anionische Komplexe des dreiwertigen Kobalts mit anorganischen Liganden als Komplexbildner vorgeschlagen (WPC 23F/224246). Wenn auch diese Aktivatoren als guenstig einzuschaetzen sind, so besteht doch noch der Nachteil, dass ein so aktiviertes Hydrazin seine volle Reaktionsgeschwindigkeit gegenueber in Wasser geloestem Sauerstoff nicht von Anfang an erreicht. Es wird nun vorgeschlagen, diesen Mangel entweder durch Begasen mit Luft (WPC 23F/224247) oder durch Zusatz von dreiwertigen Phenolen als Koaktivatoren (WPC 23F/227201) zu beseitigen. Durch diese Massnahmen kann die Anfangsaktivitaet verbessert werden, jedoch nur unter Aufrechterhaltung einer relativ hohen Aktivatorkonzentration von 0,5 bis 1 g je Liter handelsueblicher Hydrazinloesung. Fuer spezielle Anwendungsfaelle koennen jedoch diese Aktivatorkonzentrationen trotz an sich guter Wirksamkeit in bezug auf den Sauerstoffabbau zu hoch sein.

Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, die Anfangsaktivitaet von aktiviertem Hydrazin gegenueber in Wasser geloestem Sauerstoff bei gleichzeitiger Verringerung der Aktivatorkonzentration zu verbessern, wenn als Aktivatoren Komplexe des dreiwertigen Kobalts mit anorganischen Liganden als Komplexbildner verwendet werden.

Es bestand somit die Aufgabe, ein geeignetes Aktivatorsystem zu entwickeln, welches gewaehrleistet, dass Hydrazinloesungen, die mit den genannten Aktivatoren in geringer Konzentration versehen sind, eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit gegenueber in Wasser geloestem Sauerstoff sofort erreichen, wobei auf eine Begasung mit Luft verzichtet werden kann. Diese Aufgabe

wurde erfindungsgemaess dadurch geloest, dass die aktivierte Hydrazinloesung 2-Amino-4-nitrophenol und/oder 2-Acetamino-4-nitrophenol als Koaktivator enthaelt.

Jowohl bereits Aminophenole mit mindestens zwei Nitrogruppen im Molekuel als Aktivatoren, die allerdings in relativ hohen Konzentrationen eingesetzt werden muessen (DE-PS 2601466) bekannt sind, hat sich herausgestellt, dass weder 2-Amino-4-nitrophenol noch reine Acetylverbindungen, als Aktivatoren eingesetzt, eine befriedigende Wirkung entfalten.

Ueberraschenderweise wurde gefunden, dass in geeigneter Weise hergestellte waessrige Hydrazinloesungen, die Aktivatoren in Form von kationischen oder anionischen Komplexen des drei-wertigen Kobalts mit anorganischen Liganden als Komplexbildner und gleichzeitig geringe Mengen an 2-Acetamino-4-nitrophenol oder 2-Amino-4-nitrophenol als Koaktivator enthalten, eine hervorragende Geschwindigkeit beim Abbau des in Wasser geloestem Sauerstoffs von Beginn seiner Einwirkung an zeigen. Dadurch ist es moeglich, den Aktivatorgehalt unter den bei dieser Substanzgruppe ueblichen Wert von 0,05 bis 0,1 Masseprozent bezogen auf die waessrige Hydrazinloesung, mit 220 g N₂H₄/1 zu senken.

Hohe Reaktionsgeschwindigkeiten gegenueber Sauerstoff zeigen Hydrazinloesungen, die 0,05 bis 0,5 g/l Kobaltkomplex als Aktivator und 0,05 bis 0,25 g/l 2-Amino-4-nitrophenol oder 2-Acetamino-4-nitrophenol als Koaktivator enthalten. Im Hinblick auf einen maximalen Einsatz an Metallkomplexverbindung sind Hydrazinloesungen, die 0,05 bis 0,1 g/l Natriumhexanitritocobaltat (III) und 0,05 bis 0,25 g/l 2-Acetamino-4-nitrophenol im Gemisch mit 2-Amino-4-nitrophenol enthalten, besonders geeignet.

1 ml einer waessrigen Hydrazinloesung mit einem Gehalt von 220 g Hydrazin pro Liter, die 0,05 bis 0,5 g/l Natriumhexa-nitritocobaltat (III) oder Cobalt (III)-hexamminchlorid als Aktivator und 0,05 bis 0,25 g/l 2-Amino-4-nitrophenol oder 2-Acetamino-4-nitrophenol oder ein Gemisch aus beiden Verbindungen als Koaktivator enthaelt, wird zu einem Liter sauerstoffhaltigen Wasser mit ca. 6,5 mg 0₂/l, dessen pH-Wert auf 10,4 eingestellt worden ist, zugegeben und der Sauerstoffabbau nach 10 min gemessen. Die Temperatur betraegt 293 K. In der folgenden Tabelle ist der prozentuale Sauerstoffabbau nach einer Reaktionszeit von 10 min in Korrelation zu Aktivator- und Koaktivatorkonzentration dargestellt und mit Werten verglichen, die bei Gegenwart von jeweils nur einer Substanz neben Hydrazin erhalten werden.

Na ₃ Co(NO ₂) ₆ (g/1)	(g/1)	2-Acetamino- 4-nitrophenol (g/l)	2-Amino- 4-nitrophenol (g/l)	Oz-Abbau nach 10 min (%)
				12
_	-	0 =	-	13
. .	-	0,5	-	9
-	-	0,25		3
•		-	2	12
0,05	-	0,05		88
0,1	>=	0,1	-	96
0,25	-	0,25		97
0,5	-	0,25	-	98
-		-	-	_
0,1	700	-	0,1	89
0,25	-	. -	0,25	100
0,05	-	0,05	0,05	86
0,1	-	0,05	0,05	99
₩	0,25	-	0,25	100
-	0,25	0,25	-	100
-	0,1	0,05	0,05	89
-	0,05	0,05	0,05	78
-	1,6	-	-	70
1,5	-	-	_	52